

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-13006

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09K 3/10			C09K 3/10	N
F16J 15/10			F16J 15/10	Y

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-165676

(22) 出願日 平成7年(1995)6月30日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 栗林 秀行

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ジョイントシート

(57) 【要約】

【構成】 基材繊維、充填剤および結合材としてのゴム成分を含むジョイントシートであって、該基材繊維として芳香族ポリアミドパルプ6～14重量%および繊維長が0.3～2.0mmのゴムに対する接着性を高める表面処理がされた芳香族ポリアミド短繊維0.5～6重量%、充填剤40～80重量%および結合材としてのゴム成分8～22重量%を配合して得られることを特徴とするジョイントシート。

【効果】 引張強さなどの強度が高く、繊維の分散性にも優れているので、自動車および化学工業などの各種産業機器、装置などのシール性に優れたガスケット材の用途に有効に利用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材繊維、充填剤、および結合材としてのゴム成分を含むジョイントシートであって、該基材繊維として芳香族ポリアミドパルプ 6～14 重量%および繊維長が 0.3～2.0 mm のゴムに対する接着性を高める表面処理がされた芳香族ポリアミド短繊維 0.5～6 重量%、充填剤 40～80 重量%、および結合材としてのゴム成分 8～22 重量%を配合して得られることを特徴とするジョイントシート。

【請求項 2】 前記の繊維長が 0.3～2.0 mm のゴムに対する接着性を高める表面処理がされた芳香族ポリアミド短繊維が、芳香族ポリアミドの長繊維を撚糸或いは織布といった加工処理を施すことなくそのままエポキシ液で処理し、ついで、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液または 2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルメチル)4-クロロフェノールを含むレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液で処理した後、0.3～2.0 mm の長さに切断して得られる短繊維である請求項 1 記載のジョイントシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車或いは化学工業などで用いられる各種産業機械、装置などに利用されているガasketの基材に用いられるジョイントシートおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 石綿の人体に及ぼす有害性の問題から、ガasketの基材繊維として、石綿を用いない非石綿系のガasketの開発が進められてきている。非石綿系のガasketは、5～40 重量%の基材繊維、5～20 重量%の結合材、40～70 重量%の充填剤および 1～5 重量%のゴム薬品などからなることが知られている。非石綿系のガasketに用いられる基材繊維としては、岩綿、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、ウオラストナイトなどの無機繊維およびポリアクリロニトリル繊維、セルロース繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリアミド繊維から得られるパルプ、フェノール繊維などの有機繊維が知られ、これらの繊維は単独或いは 2 種以上の繊維が混合して使用されている。

【0003】 そして、芳香族ポリアミド繊維から得られるパルプ（以下、芳香族ポリアミドパルプということがある）を基材繊維として使用した場合、比較的高強度のジョイントシートが得られることから、芳香族ポリアミドパルプが非石綿系のジョイントシートの主要基材繊維となっている。

【0004】 芳香族ポリアミドパルプを基材繊維として用いたジョイントシートで、高強度のものが得られる理由としては、芳香族ポリアミドパルプが高度にフィブリル化した構造をとっていて、これらがジョイントシート

の強度を高めるためと考えられている。

【0005】 芳香族ポリアミドパルプは、上記のとおり、ジョイントシートの基材繊維として有効だが、さらに高強度を達成するためにその添加量を増すと、パルプの絡み合いが起り、強度の向上が望めないばかりか、パルプの分散性の劣ったシール性の悪いガasket材となることから、実用的には芳香族ポリアミドパルプの配合量は、約 15 重量%程度までの濃度範囲に限られて使用されているのが現状である。そこで、分散性がよく、さらに高強度が得られるジョイントシート用基材繊維の開発が待たれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 かかる現状に鑑み、本発明の目的は、芳香族ポリアミドパルプを基材繊維として用いるジョイントシートにおいて、芳香族ポリアミドパルプを単独で用いた場合と比べて、基材繊維の分散性が良く、しかも、さらに高強度が得られるジョイントシートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明はつぎの発明からなる。

【0008】 [1] 基材繊維、充填剤、および結合材としてのゴム成分を含むジョイントシートであって、該基材繊維として芳香族ポリアミドパルプ 6～14 重量%および繊維長が 0.3～2.0 mm のゴムに対する接着性を高める表面処理がされた芳香族ポリアミド短繊維 0.5～6 重量%、充填剤 40～80 重量%、および結合材としてのゴム成分 8～22 重量%を配合して得られることを特徴とするジョイントシート。

【0009】 [2] 前記の繊維長が 0.3～2.0 mm のゴムに対する接着性を高める表面処理がされた芳香族ポリアミド短繊維が、芳香族ポリアミドの長繊維を撚糸或いは織布といった加工処理を施すことなくそのままエポキシ液で処理し、ついで、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液または 2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルメチル)4-クロロフェノールを含むレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液で処理した後、0.3～2.0 mm の長さに切断して得られる短繊維である前記項 [1] 記載のジョイントシート。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明のジョイントシートでは、ガasketの基材繊維として、芳香族ポリアミドパルプと結合材として使用されるゴムに対して接着性を高めた表面処理をされた繊維長が 0.3～2.0 mm 好ましくは 0.5～1.5 mm の芳香族ポリアミド短繊維を併用することの特徴とする。

【0011】 このように、芳香族ポリアミドパルプと結合材として使用されるゴムに対して接着性を高めた表面処理をされた芳香族ポリアミド短繊維を併用することに

より、従来から知られる芳香族ポリアミドパルプを単独で使用した場合と比べて基材繊維の分散性が良く、しかも強度の高いジョイントシートを製造することが可能であることがわかった。

【0012】本発明において芳香族ポリアミド繊維とは、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリ-p-ベンズアミド、ポリ-m-ベンズアミド、ポリ-m-フェニレンイソフタルアミドまたはこれらの構造を50重量%以上含む繊維状の材料であるが、なかでも高強度が要求される本発明のジョイントシートでは、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミドの繊維が特に好ましい。

【0013】本発明で使用される芳香族ポリアミドパルプとしては、トワロン（アクゾ社製）、ケブラー（デュポン社製）またテクノーラ（帝人社製）という商品名で市販されている芳香族ポリアミドパルプを用いることができる。

【0014】本発明で使用される表面処理された繊維長が0.3～2.0mmの芳香族ポリアミド短繊維は、例えば、特開平6-158547号公報に記載の方法に従って製造することができる。

【0015】すなわち、本発明で使用される表面処理された繊維長が0.3～2.0mmの芳香族ポリアミド短繊維は、芳香族ポリアミドの長繊維を撚糸あるいは織布といった加工処理を施すことなく、そのままエポキシ処理液で処理し、次いで、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液、または、2, 6-ビス

(2', 4'-ジヒドロキシフェニルメチル) 4-クロロフェノールを含むレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液で処理してから、0.3～2.0mmの長さに切断して得られる短繊維である。

【0016】このように、芳香族ポリアミド短繊維の製造において、芳香族ポリアミドの長繊維を撚糸あるいは織布といった加工処理を施すことなく接着性処理を行ない、その後、該接着性処理された芳香族ポリアミドの長繊維を切断して短繊維化することにより、分散性に優れた高性能の短繊維を得ることができる。

【0017】ここで、エポキシ処理液とは、エポキシ化合物を含む液であり、通常、エポキシ化合物を水に溶解あるいは分散させた状態で用いられるものである。また、必要に応じて、乳化剤、分散剤、エポキシ化合物の硬化剤あるいは有機溶媒などが混合されて用いられるが、従来から知られるブロックドイソシアネート類を併用して用いることも可能である。

【0018】該エポキシ化合物としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。

【0019】エポキシ処理液中のエポキシ化合物の濃度は、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。濃度がこの下限未満では接着性が不十分となり、上限を超えると短繊維の分散性が劣るようになる。

【0020】エポキシ処理液による処理工程としては、芳香族ポリアミド長繊維を該エポキシ処理液に浸漬した後、120～180℃程度の温度で1～20分熱処理することにより溶媒或いは水の除去を目的とした乾燥を行ない、続いて180～260℃程度で1～20分熱処理することにより硬化が行われる。

【0021】続いて行われるレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液または2, 6-ビス

(2', 4'-ジヒドロキシフェニルメチル) 4-クロロフェノールを含むレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液による処理において用いられるレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂としては、レゾルシン-ホルムアルデヒドを0.5/1～3.0/1のモル比で酸もしくはアルカリ触媒の存在下、または無触媒下に反応させた縮合物が好適に用いられるが、レゾルシン-ホルムアルデヒド初期縮合物として市販されているものを用いることができる。

【0022】また、ゴムラテックスとしては、結合材として使用されるゴムに従って、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-ビニルピリジンゴム、クロロスホン化ポリエチレンゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴムおよびクロロブレンゴムなどのラテックス類を、1種または2種以上混合して使用できる。

【0023】ゴムラテックスに対するレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂の使用量は、固形分重量比で10/100～30/100の範囲で使用することができる。また、接着力を高めるため、2, 6-ビス(2', 4'-ジヒドロキシフェニルメチル) 4-クロロフェノールをレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液に混合して用いることができる。2, 6-ビス(2', 4'-ジヒドロキシフェニルメチル) 4-クロロフェノール液としては、ナガセ化成工業(株)からデナボンドの商品名で市販されているものを用いることができる。

【0024】2, 6-ビス(2', 4'-ジヒドロキシフェニルメチル) 4-クロロフェノールの配合量は、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂およびゴムラテックスの固形分合計100重量部に対して、20～150重量部、好ましくは50～100重量部の範囲で使用することができる。レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液或いは2, 6-ビス(2', 4'-ジヒドロキシフェニルメチル) 4-クロロフェノールを含むレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ゴムラテックス液は、通常水分散系で使用され、全固形分濃度は3～25重量%が好ましく、5～20重量%がより好ましい。

【0025】エポキシ処理した芳香族ポリアミド繊維をこれらの処理液に浸漬し、次いで120～180℃程度で1～20分間熱処理することにより乾燥を行ない、続いて180～260℃程度で1～20分間熱処理することにより硬化させる。

【0026】本発明で使用する芳香族ポリアミドパルプの使用量は、6～14重量%、好ましくは8～12重量%の範囲である。芳香族ポリアミドパルプの使用量が6重量%未満では、強度が低く、実用性のあるガスケット材が得られ難く、14重量%を超えると繊維の分散性の劣ったシールドの悪いガスケット材となり易い。

【0027】また、芳香族ポリアミドパルプとともに用いられる、結合材として使用されるゴムに対して接着性を高めた処理をした後、切断された芳香族ポリアミド繊維の短繊維としては、繊維長が0.3～2.0mmのもので、好ましくは0.5～1.5mmの繊維長のものである。繊維長が0.3mm未満のものは、分散性は良好だが、強度の高いガスケット材が得難く、また2.0mmを超えると分散性が劣るのみならず、高強度のガスケット材が作り難い。

【0028】該短繊維の使用量は0.5～6重量%、好ましくは1～4重量%の範囲である。0.5重量%未満では添加効果が現れ難く、6重量%を超えると短繊維の繊維長にもよるが、繊維の分散性の悪いガスケット材となり易いためである。

【0029】本発明の方法においては、上記した基材繊維の他に、通常、非石棉系ガスケットの基材繊維として知られている無機および有機繊維を必要に応じて混合して用いることも可能である。

【0030】結合材として使用されるゴム材料としては、ニトリルゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリルゴム(AR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、クロロプレンゴム(CR)などで、固形ゴムおよびゴムラテックスが使用でき、通常トルエンに溶解して使用される。結合材としてのゴム成分の配合量は8～22重量%である。

【0031】結合材として使用されるゴム材料には、通常、各種のゴム薬品が配合される。ゴム薬品としては、結合材として使用されるゴムの種類に従って公知のゴム薬品が使用でき、例えば、硫黄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ステアリン酸、グアニジン系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、チオ尿素系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジチオカルバメート系促進剤などが用いられる。

【0032】また、充填剤としてはタルク、クレイ、硫酸バリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、複合亜鉛華、グラファイト、シリカなどの充填剤が使用できる。充填剤の配合量は40～80重量%である。

【0033】次に本発明のジョイントシートの製造方法

について説明する。但し、これは一例であり、これに限定されず種々の方法を用いることができる。基材繊維、充填剤およびゴム薬品の混合物に、予めトルエンを加えて溶解させたゴムを加えて混合し、さらに必要に応じてエタノールを加えて混合し、ジョイントシート用コンパウンドを得る。得られたジョイントシート用コンパウンドを熱ロールと冷ロールからなるジョイントシート製造用カレンダーロールに供給し、熱ロール表面に巻き付かせて積層形成させ、加硫させた後、シートを切り出してジョイントシートを得る。

【0034】

【実施例】次に、実施例にて本発明を具体的に説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

【0035】実施例1

ポリ-p-フェニレンテレフタルアミドの長繊維(アクゾ社製、商品名、トワロン1000、3000デニール)を特別な加工処理を施すことなしに、実質的にそのまま、コードディップ処理機を用いて、500gの張力下に連続的に下記のエポキシ処理液に浸漬し、次いで150℃および240℃のオープン中に、それぞれ2分間通過させ、乾燥および硬化を行なった。

【0036】ここで用いたエポキシ処理液は、エポキシ化合物として、グリセリンポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名:デナコールEX-313)2.0重量部、ピペラジン(無水)0.044重量部、ジイソオクチルソジウムスルホサクシネート(和光純薬(株)製、商品名エーロゾルOT(75%)0.13重量部および純水97.8重量部からなるものであった。

【0037】続いて、下記の処理液に浸漬し、前記エポキシ処理と同様の条件で乾燥および硬化を行なった後、1mmの繊維長に切断し、芳香族ポリアミド短繊維を製造した。

【0038】ここで用いた処理液は以下のとおり調製した。まず、ガラス製反応器に純水62.0g、レゾルシン5.0gおよび37%ホルムアルデヒド液2.8gを混合し、20℃で2時間反応させた後、ビニルピリジンラテックス(住友ダウ(株)社製、商品名ピラテックス(41%))62.0gと純水18.2gの混合液を攪拌しながら加え、20℃で2日間熟成してRFL液を調製した。

【0039】次に上記RFL液に2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルメチル)4-クロロフェノール溶液(ナガセ化成工業(株)製、商品名:デナボンD(20%))100gと純水250gを攪拌しながら加え、固形分濃度が10重量%の処理液を調製した。

【0040】ジョイントシート用コンパウンドは以下のとおり作成した。MTIミキサー(月島機械(株)製、EM25B型、総容量30L)に、硫酸バリウム(パイイト工業(株)製、商品名:硫酸バリウムUD)340

g、複合亜鉛華（米庄石灰工業（株）製、商品名：マルチーZ）200g、炭酸カルシウム（米庄石灰工業（株）製、商品名：ミクローン200）400g、シリカ（日本シリカ工業（株）製、商品名：ニップシルER）260g、クレー（土屋カオリン工業（株）製、商品名：カタルボ）200gおよびゴム薬品60g（亜鉛華21g、硫黄9g、テトラメチルチウラムジスルフィド（住友化学工業（株）製、商品名：ソクシノールTT）18g、ジベンゾチアジルジスルフィド（住友化学工業（株）製、商品名：ソクシノールDM）6gおよびジフェニルグアニジン（住友化学工業（株）製、商品名：ソクシノールD）6g）を仕込み、アジテーター回転数200rpm、チョッパー回転数3000rpmの条件下で（以下同じ回転数で混合）、1分間混合した。

【0041】次に芳香族ポリアミドパルプ（アクソ社製、商品名：トワロン1095）200gおよび前記の繊維長1mmの芳香族ポリアミド短繊維40gを仕込み、3分間混合した後、予めトルエン890gに溶解させたニトリルゴム（日本ゼオン（株）製、商品名：ニポール1042）300gを加え、8分間混合した。さらに、エタノール200gを加え、3分間混合し、ジョイントシート用コンパウンドを作成した。

【0042】作成したジョイントシート用コンパウンドを熱ロール温度150℃、冷ロール温度15℃のカレンダーロールに供給し、熱ロール表面に巻き付かせて、厚さ約1.5mmのシートを形成させた後、10分間カレンダーロールを継続運転して加硫させたのち、シートを切り出してジョイントシートを得た。

【0043】得られたジョイントシートの物性をJIS-R3453に準拠した方法に従って求めたところ、引張強さ1.35kg/mm²、圧縮率7%、復元率64%で、目視による繊維の分散性も良好であった。

【0044】実施例2

実施例1で、芳香族ポリアミド短繊維の使用量を80gとし、一方クレーの使用量を160gとしたほかは実施例1と同様に行なった。得られたジョイントシートの物性は、引張強さ1.41kg/mm²、圧縮率8%、復元率65%で、目視による繊維の分散性も良好であった。

【0045】比較例1

実施例2で、芳香族ポリアミド短繊維として、ゴムに対する接着性を高めた処理をしていない未処理の長繊維を1mmの繊維長に切断した短繊維を用いたほかは実施例2と同様に行なった。得られたジョイントシートの物性は、引張強さ1.14kg/mm²、圧縮率9%、復元率64%で、目視による繊維の分散性は良好だが引張強さが劣っていた。

【0046】比較例2

実施例2で、芳香族ポリアミド短繊維を用いずに芳香族ポリアミドパルプの使用量を280gとしたほかは実施例2と同様に行なった。得られたジョイントシートの物性は、引張強さ1.17kg/mm²、圧縮率9%、復元率65%で、目視による繊維の分散性は良好だが引張強さが劣っていた。

【0047】比較例3

実施例2で、芳香族ポリアミド短繊維として、繊維長が3mmのものをを用いたほかは実施例2と同様に行なった。得られたジョイントシートの物性は、引張強さ1.18kg/mm²、圧縮率7%、復元率68%で、目視による繊維の分散性および引張強さが劣っていた。

【0048】

【発明の効果】本発明のジョイントシートは、引張強さなどの強度が高く、繊維の分散性にも優れていることから、自動車および化学工業などの各種産業機器、装置などのシール性に優れたガスケット材の用途に有効に利用することができる。